

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-295123

(43)Date of publication of application : 09.11.1993

(51)Int.Cl.

C08J 3/12

C08K 3/08

C08K 3/10

C08L101/00

(21)Application number : 04-128341

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 21.04.1992

(72)Inventor : OZAKI ICHIRO  
HIRAHARU AKIO  
IKEDA YORINOBU  
YONEKAWA YOSHIAKI

## (54) PRODUCTION OF POWDER PARTICLE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain composite particles useful as an antistatic agent for a resin, rubber, etc., through an extremely simple procedure by spray-drying a mixture of an emulsion of a polymer having a specific glass transition temp. with a fine metal (compound) powder having a specific average particle diameter.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. (on solid basis) emulsion of a polymer having a glass transition temp. of  $-40^{\circ}$  C or higher is mixed with 1-300 pts.wt. powder of a metal or metal compound having an average particle diameter of  $50\mu$  m or smaller. The mixture is spray-dried to produce powder particles. By thus incorporating spray drying into an emulsion polymerization process, the objective method is far simpler than the conventional methods. The metal to be mixed with the emulsion can be used in any amount. The particles are useful as an antistatic agent for a resin, rubber, etc., and are applicable to a coating composition, sealant, electromagnetic wave shield, magnetic tape, etc. The particles can also be used in combination with any of various active ingredients, such as a drug, dye, detergent, etc., to produce a composite material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of a powder particle that glass transition temperature is characterized by carrying out spray drying of the mixture with which mean particle diameter mixed a metal 50 micrometers or less or metallic compounds 1 - the 300 weight sections to the polymer emulsion (solid content) 100 weight section -40 degrees C or more.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the powder particle of a polymer and a metal.

[0002]

[Description of the Prior Art] Organic-inorganic complex particle is used for resin, the antistatic agent of rubber, a toner, and various electric weight components ingredients as an ingredient which combines which cheap property in the goodness of the compatibility of properties, such as metale conductivity and magnetism, and the light weight of an organic substance and resin, and the ease of processing it. Conventionally, the following approach is learned as the manufacture approach of organic-inorganic complex particle. (I) How to make oil solubility or a water-soluble monomer distribute a metal powder, add the monomer (oil solubility water solubility and water solubility oil solubility) of the property to be behind reverse, and carry out an interfacial polymerization on a particle front face.

(II) How to gel a particle front face and solidify by change of pH of a medium, electrolytic addition, addition of a dehydration solvent, a temperature change, etc., after making the oil solubility matter distribute a metal powder and adding hydrophilic sol matter, such as polyvinyl, alcohol, gum arabic, methyl cellulose, ethyl cellulose, gelatin, and protein, behind.

(III) How to make metal fine particles collide with an organic substance particle by the high-speed flow.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By said conventional manufacture approach, it needed a complicated process and actuation, and the approach of manufacturing organic-inorganic complex particle had low productive efficiency, and was a disadvantageous approach industrially. Moreover, the approach of blending many amounts of the metal which can be compounded was difficult. Therefore, when the conventional composite particle was used as an antistatic agent of resin, the expectable engine performance was very low. The purpose of this invention is to offer the new manufacture approach that the complex particle which has the antistatic effectiveness which was excellent in the Plastic solid can be obtained with high productive efficiency according to a simple process.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, as for this invention, glass transition temperature offers the approach of carrying out spray drying of the mixture with which mean particle diameter mixed a metal 50 micrometers or less or metallic compounds 1 - the 300 weight sections, and manufacturing a powder particle, to a polymer emulsion (solid content 100 weight section) -40 degrees C or more. The polymer emulsion in this invention can be conventionally manufactured by the well-known emulsion-polymerization approach. That is, it is obtained by adding a monomer and a polymerization initiator, an emulsifier, a polymerization chain transfer agent, etc. to an aqueous medium (usually water), and performing an emulsion polymerization.

[0005] The monomer used for manufacture of the aqueous dispersing element of this invention It is chosen from the monomer in which a radical polymerization is possible. A butadiene, an isoprene, Conjugated diene system compounds, such as 2-Krol-1,3-butadiene and 2-methyl-1,3-butadiene; Styrene, Aromatic series vinyl compounds, such as alpha methyl styrene, vinyltoluene, and p-methyl styrene; A methyl acrylate, An ethyl acrylate, butyl acrylate, acrylic-acid 2-hydroxyethyl, The alkyl ester compound of acrylic acids, such as methacrylic-acid 2-hydroxyethyl and methacrylic-acid GURIJIRU, or a methacrylic acid; Acrylamide, Carboxylic-acid vinyl ester, such as acrylamide of ethylene system unsaturated carboxylic acid, such as methacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, and N-methylol acrylamide, or methacrylamide compound; vinyl acetate; Acrylonitrile, a methacrylonitrile, Vinylcyanide compounds, such as alpha-KURORU acrylonitrile; An acrylic acid, Monocarboxylic acid, such as a methacrylic acid and a crotonic acid; A maleic acid, a fumaric acid, Dicarboxylic acid, such as an itaconic acid; the ethylene system partial saturation monomer of unsaturated carboxylic acid, such as half ester, such as maleic-acid methyl, itaconic-acid methyl, and beta-METAAKURIRUOKISHIECHIRUASHIDDO hexa hydro phthalate, etc. can be mentioned further. These can also be used combining two or more sorts, even if independent. Among these monomers, the following combination is desirable.

[0006] (1) it consists of a conjugated diene system compound and a monomer in which other copolymerization is possible, and both weight ratios are 1-45/55 -- put together. [ 99-55 ]

(2) the carbon number of an alkyl group consists of an acrylic ester (meta) compound of 4-12, and a monomer in which other copolymerization is possible, and both weight ratios are 15-75/25 -- put together. [ 85-25 ]

(3) the carbon number of a conjugated diene system compound and an alkyl group consists of an acrylic ester (meta) compound of 4-12, and a monomer in which other copolymerization is possible, and both weight ratios are 1-60/40 — put together. [ 99-40 ]

In addition, the above (1) - (3) With the monomer which can be set and in which other copolymerization is possible, dicarboxylic acid, such as monocarboxylic acid, such as vinylcyanide compounds, such as aromatic series vinyl compounds, such as styrene, alpha methyl styrene, vinyltoluene, and P-methyl styrene, acrylonitrile, a methacrylonitrile, and alpha-KURORU acrylonitrile, an acrylic acid, a methacrylic acid, and a crotonic acid, a maleic acid, a fumaric acid, and an itaconic acid, etc. is mentioned, and two or more sorts of these can be used. -40 degrees C or more of 0 degrees C or more of the glass transition temperature of the polymer of this invention are 30 degrees C or more more preferably. When spray drying is carried out to this glass transition temperature being less than -40 degrees C, even if a particle is not obtained or it is obtained, it becomes the particle to which welding happens remarkably.

[0007] There is especially no limit about the polymerization initiator used for the emulsion polymerization in this invention, for example, inorganic system polymerization initiators, such as persulfate, such as organic system polymerization initiators, such as azo compounds, such as peroxide, such as hydroperoxide, such as a cumene hydroperoxide, diisopropylbenzene hydroperoxide, and paramenthane hydroperoxide, benzoyl peroxide, and lauroyl peroxide, and azobisisobutyronitril, and potassium persulfate, sodium persulfate, and ammonium persulfate, can be used. In addition, the above-mentioned polymerization initiator can be used also as the so-called redox system polymerization initiator combined with reducing agents, such as sodium bisulfite.

[0008] There is especially no limit about the emulsifier used for the emulsion polymerization in this invention, and both an anion mold the Nonion mold and a both-sexes mold surfactant can be used. These can also be used as two or more sort mixing, even if independent. For example, the Nonion mold surface active agents, such as anion mold surface active agents, such as a sulfonate of aliphatic series carboxylate, such as alkylbenzene sulfonates, such as a sulfate salt of higher alcohol, such as sodium lauryl sulfate, and sodium dodecylbenzenesulfonate, and sodium dioctyl sulfosuccinate, an alkyl ester mold of a polyethylene glycol, an alkylphenyl ether mold, and an alkyl ether mold, etc. can be used.

[0009] Moreover, as an amphoteric surface active agent, what has carboxylate, a sulfate salt, a sulfonate, a phosphoric acid salt, and a phosphoric ester salt as an anion part, and has an amine salt and quarternary ammonium salt as a cation part can be mentioned. Specifically, the salt of a lauryl betaine, a stearyl betaine, a cocamidopropyl betaine, and 2-undecyl hydroxyethyl imidazolium betaine can mention the salt of the lauryl-beta-alanine, the stearyl-beta-alanine, a RAURIRUJI (aminoethyl) glycine, an OKUCHIRUJI (aminoethyl) glycine, and a JIOKUCHIRUJI (aminoethyl) glycine as an amino acid type thing as a salt of an alkyl betaine again. These can also be used combining two or more sorts, even if independent.

[0010] There is especially no limit about the polymerization chain transfer agent used for the emulsion polymerization in this invention. An alpha-methyl-styrene dimer, the alpha-methyl-styrene dimer which contains a 2-4-diphenyl-4-methyl-1-pentene component 60% of the weight or more preferably, TAPINOREN, alpha-terpinene, gamma-terpinene, a dipentene, an octyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan, t-dodecyl mercaptan, n-hexadecyl mercaptan, Diethyl xantho gene disulfide, dimethyl xantho gene disulfide, Diisopropyl xantho gene disulfide, tetramethylthiurammonosulfide, A tetraethylthiuram disulfide, tetrabutylthiuram disulfide, JIPENTA methylene thiuram disulfide, etc. can be used, and these can also be used combining two or more sorts, even if independent.

[0011] There is especially no limit about the emulsion-polymerization approach in this invention, and its condition, and it can carry out under a well-known approach and a condition conventionally. For example, any of the methods which emulsify beforehand a package addition method, a division addition method, a continuation addition method, and a monomer about the addition approach of a monomer, and are added, or such combination are sufficient. From points, such as reduction of generation of a congelation, and removal of heat of reaction, a division addition method, a continuation addition method, or the emulsified continuation addition method of a monomer is desirable among these methods. The polymer emulsion obtained contains a 0.05-0.5-micrometer particle-like polymer preferably the particle diameter of about 0.01-2 micrometers. The solid content of this polymer emulsion is usually 20 - 50 % of the weight preferably ten to 65% of the weight, and viscosity is 1-30,000cps preferably. Since trouble may be caused to spray drying if this solid content is smaller than 10 % of the weight, it is not desirable.

[0012] For example, a metal simple substance, a metallic oxide, a metal hydroxide, etc. are mentioned, and, as for the metal in this invention, zinc, nickel, iron, and antimony are preferably mentioned, for example for copper, tin, zinc, nickel, iron, aluminum, silver, gold, platinum, antimony, palladium, chromium, cobalt, a tungsten, an yttrium, etc. as a metal component. These can also be used independently, and even if they use for coincidence about plurality, they do not interfere. Moreover, you may use in the form of an alloy. As for a metal, it is desirable that they are fine particles, and a configuration has a globular form, linearity, a monotonous form, etc.

[0013] the polymer emulsion (solid content) 100 weight section from which the complex particle in this invention was obtained by the above-mentioned approach — receiving — a metal or metallic compounds 1 - the 300 weight sections — they are the 5 - 200 weight section and the thing which carries out 10-100 weight section mixing still more preferably, and is obtained by carrying out spray drying preferably. When the effectiveness which a metal or metallic compounds has as the amount of a metal or the metallic compounds used is under 1 weight section is not acquired and it uses for an antistatic application, for example, the effectiveness is not fully acquired. Moreover, if the 300 weight sections are exceeded, a metal or metallic compounds is superfluous, mixing with a polymer emulsion is difficult and compound-izing of a metal and a polymer is also difficult mixing. In the case of spray drying, \*\*\*\*\*

arises in an atomiser and that to which the mean particle diameter of a metal or metallic compounds exceeds 50 micrometers is difficult disintegration. Moreover, 50 micrometers or less of mean particle diameter of a metal or metallic compounds are 10 micrometers or less preferably. Here, as for mean particle diameter, in a globular form case, the thing of linearity or a monotonous form shows the greatest die length for the diameter. Moreover, mean particle diameter is the average of the particle size of 500 particles observed and obtained with the electron microscope.

[0014] 50-180 degrees C of spray drying are more preferably performed by equipments, such as for example, a rotating-disc mold atomizer, a pressure nozzle mold atomizer, and a two fluid nozzle mold atomizer, under the temperature of 100-140 degrees C. The polymer emulsion which carries out spray drying may be independent, and may be the mixture of two or more polymer emulsions. However, when two or more polymer emulsions are mixed, the glass transition temperature when carrying out the weighted mean of each polymer needs to be -40 degrees C or more. In order to prevent the blocking at the time of spray drying and to raise neglect stability etc. further, spray drying of minerals bulking agents, such as clay which is a well-known anti-binder, talc, a silica, diatomaceous earth, or a calcium carbonate, polyvinyl alcohol, polyacrylamide, etc. can also be added and carried out if needed. The mean particle diameter of the powder particle of this invention is usually 5-100 micrometers. In spray drying, conditions, such as properties, such as a presentation of a polymer emulsion, particle diameter, and glass transition temperature, the rate of mixing of an aqueous dispersing element, total solids and the added class of anti-binder, a rate, a class of atomiser, inlet temperature, outlet temperature, and airflow, are chosen suitably. The powder particle obtained by this invention is useful to antistatic agents, such as resin and rubber, and can be applied to a toner, a coating, a floor polish, encapsulant, an electromagnetic wave shielding agent, a magnetic tape, etc.

[0015]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, thereby, this invention is not restricted. In addition, in the following publications, "%" and the "section" express weight % and the weight section. (1) The manufacture approach of the polymer emulsion the monomer presentation shown in the manufacture table 1 of a-c of a polymer emulsion is as being shown below. In addition to the monomer component shown in Table 1, as a chain transfer agent, it taught the sodium dodecylbenzenesulfonate 0.5 section as the t-dodecyl mercaptan 0.3 section and an emulsifier, and the potassium persulfate 0.5 section and the water 150 section were taught to the autoclave made from stainless steel of 100l. of content volume as a polymerization initiator, the emulsion polymerization was carried out, agitating at the polymerization temperature of 50-80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, and the polymer emulsion was manufactured. The polymerization invert ratio was 99%.

[0016]

[Table 1]

重合体エマルジョン	a	b	c
単量体組成			
ブタジエン	33	—	70
ブチルアクリレート	—	24	—
スチレン	31	10	20
メチルメタアクリレート	19	46	—
アクリロニトリル	13	10	10
アクリル酸	4	10	—
ガラス転移温度 (°C)	+10	+70	-60

[0017] (2) Manufacture of a complex particle (1) Spray drying of obtained polymer emulsion a-c was carried out to the metal powder shown in Table 2 with the combination of examples 1-3 and the examples 2-5 of a comparison. Spray drying of the example 1 of a comparison is carried out without including a metal powder at all. Spray drying was performed using the two fluid nozzle of product [ made from EYELA ], and SD-1 desk spray dry on conditions with an inlet temperature [ of 80-120 degrees C ], and an exhaust air temperature of 45-80 degrees C. Compound-ization of each example was evaluated and the result was shown in Table 2. The evaluation approach observed the obtained powder with the reflective mold analytical electron microscope, performed metal elemental analysis about the fine-particles particle, and performed it whether the metal is contained in fine particles, and by analyzing. O Mark : the metal powder is compounded.

x mark: The metal powder is not compounded.

Furthermore, about what the metal compound-ized to the polymer, it asked for the weight ratio of a polymer/metal by thermogravimetric analysis.

[0018]

[Table 2]

	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
重合体エマルジョンの種類	a	b	a	a	b	c
	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
金属粉 亜鉛 ( 5 $\mu$ m)	4 0	—	2 0	—	—	5 0
ニッケル ( 3 $\mu$ m)	—	6 0	3 0	—	3 2 0	—
ニッケル ( 6 0 $\mu$ m)	—	—	—	5 0	—	—
複 合 化	○	○	○	×	×	—
平 均 粒 径 ( $\mu$ m)	6 2	5 8	7 0	6 5	5 5	—
重合体/金属比 (重量)	100/37	100/58	100/48	—	—	—

[0019] the composite particle which examples 1-3 are the complex powder obtained within the limits of this invention, and is made into the purpose of this invention — profit \*\*\*\*\*. This invention of the metal powder used for compound-ization was out of range at 60 micrometers, and on the occasion of spray drying, \*\*\*\*\* arose for the nozzle of spray dry, and the example 1 of a comparison was bad in powdered production, and was not enough for it. [ of compound-izing ] The metal powder of this invention which used the example 2 of a comparison for compound-ization was out of range in the 320 sections, the metal powder was superfluous on the occasion of spray drying, the obtained fine particles were not compound-ized but the mixture of a metal powder and an organic substance was obtained. The glass transition temperature of this invention of a polymer emulsion is out of range at -60 degrees C, and adhered to the generating tube of spray dry in the case of spray drying, and, as for the example 3 of a comparison, a composite particle was not able to be obtained.

[0020]

[Effect of the Invention] According to the manufacture approach of this invention, as compared with the approach of manufacturing the conventional complex particle, a complex particle can be manufactured by the remarkable simple approach by adopting an emulsion-polymerization process spray drying means. And this complex particle can adjust the amount of the metal to compound freely, for example, is useful to antistatic agents, such as resin and rubber, and can be applied to a toner, a coating, a floor polish, encapsulant, an electromagnetic wave shielding agent, a magnetic tape, etc. Moreover, a compound-ized technique is used, and by spraying active principles, such as perfume, physic, agricultural chemicals, a color, a detergent, fats and oils, food, an enzyme, liquid crystal, a rust-proofer, a catalyst, a flame retarder, and an antioxidant, on coincidence at the time of spray drying, -izing can be carried out [ \*\*\*\* ] and it can use for various applications, such as drugs and cosmetics, according to the active principle contained inside.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-295123

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/12	1 0 1	9268-4F		
C 0 8 K 3/08				
3/10	K A C	7242-4 J		
C 0 8 L 101/00	K A B	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-128341	(71)出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成4年(1992)4月21日	(72)発明者	尾崎 一郎 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72)発明者	平春 晃男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72)発明者	池田 頼信 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 粉末粒子の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、重合体と金属または金属化合物とからなる粉末粒子の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 ガラス転移温度が-40℃以上の重合体エマルジョン(固形分)100重量部に対して、平均粒径が50μm以下の金属粉1~300重量部を混合した混合物を噴霧乾燥することを特徴とする粉末粒子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス転移温度が $-40^{\circ}\text{C}$ 以上の重合体エマルジョン（固形分）100重量部に対して、平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以下の金属または金属化合物1～300重量部を混合した混合物を噴霧乾燥することを特徴とする粉末粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、重合体と金属との粉末粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機-無機複合体粒子は、金属の導電性、磁性などの特性と有機物質の軽量、樹脂との相容性の良さ、加工しやすさ、安価などの性質を組み合わせる材料として、樹脂、ゴムの帯電防止剤、トナー、各種電気重量部品材料に用いられている。従来、有機-無機複合体粒子の製造方法としては、下記の方法が知られている。（I）油性あるいは水溶性モノマーに金属粉を分散させ、後に逆の性質のモノマー（油性には水溶性、水溶性には油性）を加え、粒子表面で界面重合する方法。

（II）油性物質に金属粉を分散させ、後にポリビニル、アルコール、アラビアゴム、メチルセルロース、エチルセルロース、ゼラチン、タンパク質などの親水性ゾル物質を加えてから媒質のpHの変化、電解質の添加、脱水溶媒の添加、温度変化などにより、粒子表面をゲル化、固化させる方法。

（III）有機物質粒子に高速気流で金属粉体を衝突させる方法。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前記従来の製造方法では、有機-無機複合体粒子を製造する方法は、複雑な工程ならびに操作を必要とし、また生産効率が低く、工業的には不利な方法であった。また、複合できる金属の量を多く配合する方法は困難であった。そのため、従来の複合粒子を樹脂の帯電防止剤として用いた場合に、期待できる性能は極めて低いものであった。本発明の目的は、その成形体の優れた帯電防止効果を有する複合体粒子を、簡易なプロセスによって高い生産効率で得ることができる新規な製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明はガラス転移温度が $-40^{\circ}\text{C}$ 以上の重合体エマルジョン（固形分100重量部）に対して、平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以下の金属または金属化合物1～300重量部を混合した混合物を噴霧乾燥して粉末粒子を製造する方法を提供する。本発明における重合体エマルジョンは、従来公知の乳化重合方法によって製造することができる。すなわち、水性媒体（通常、水）に単量体ならびに重合開始剤、乳化剤、重合連鎖移動剤などを加えて乳

化重合を行なうことによって得られる。

【0005】 本発明の水性分散体の製造に使用する単量体は、ラジカル重合可能な単量体から選択され、ブタジエン、イソプレン、2-クロル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエンなどの共役ジエン系化合物；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリジルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアクリルアミドまたはメタクリルアミド化合物；酢酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロルアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸類；さらにマレイン酸メチル、イタコン酸メチル、 $\beta$ -メタアクリルオキシエチルアシッドヘキサハイドロフタレートなどのハーフエステル類などの不飽和カルボン酸のエチレン系不飽和単量体などを挙げることができる。これらは単独でも、あるいは2種以上を組み合わせ使用することもできる。これらの単量体のうちでは以下のような組み合わせが好ましい。

【0006】 (1) 共役ジエン系化合物と他の共重合可能な単量体とからなり、両者の重量比率が1～45/99～55である組み合わせ。

(2) アルキル基の炭素数が4～12の（メタ）アクリル酸エステル化合物と他の共重合可能な単量体とからなり、両者の重量比率が15～75/85～25である組み合わせ。

(3) 共役ジエン系化合物およびアルキル基の炭素数が4～12の（メタ）アクリル酸エステル化合物と、他の共重合可能な単量体とからなり、両者の重量比率が1～60/99～40である組み合わせ。

なお、上記(1)～(3)における他の共重合可能な単量体とは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロルアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸などが挙げられ、これらは2種以上用いることができる。本発明の重合体は、そのガラス転移温度が $-40^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは $30^{\circ}\text{C}$ 以上である。このガラス転移温度が $-40^{\circ}\text{C}$ 未満であると、噴霧乾燥した際に粒子が得られないか、得られても著しく融着が起こる粒子になる。



【0007】本発明における乳化重合に使用する重合開始剤については特に制限はなく、例えば、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド類、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどのパーオキシド類、およびアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物類などの有機系重合開始剤、ならびに過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩などの無機系重合開始剤を使用することができる。なお、上記重合開始剤は重亜硫酸ナトリウムなどの還元剤と組み合わせた、いわゆるレドックス系重合開始剤としても使用することができる。

【0008】本発明における乳化重合に使用する乳化剤については特に制限はなく、アニオン型、ノニオン型および両性型界面活性剤のいずれも使用することができる。これらは単独でも、あるいは2種以上混合として使用することもできる。例えば、ラウリル硫酸ナトリウムなどの高級アルコールの硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどの脂肪族カルボン酸エステルのスルホン酸塩などのアニオン型界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルフェニルエーテル型、アルキルエーテル型などのノニオン型界面活性剤などを使用することができる。

【0009】また、両性界面活性剤としては、アニオン部分としてカルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、りん酸塩、りん酸エステル塩を、またカチオン部分としてアミン塩、第4級アンモニウム塩をもつものを挙げることができる。具体的には、アルキルベタインの塩としてラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ココアミドプロピルベタイン、2-ウンデシルヒドロキシエチルイミダゾリウムベタインの塩が、またアミノ酸タイプのものとしてはラウリル- $\beta$ -アラニン、ステアリル- $\beta$ -アラニン、ラウリルジ(アミノエチル)グリシン、オクチルジ(アミノエチル)グリシン、ジオクチルジ(アミノエチル)グリシンの塩を挙げることができる。これらは単独でも、あるいは2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0010】本発明における乳化重合に使用する重合連鎖移動剤については特に制限はなく、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、好ましくは2-4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン成分を60重量%以上含む $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、ターピノーレン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、ジペンテン、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド、テトラ

メチルチウラムモノスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムジスルフィドなどを用いることができ、これらは単独でも、あるいは2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0011】本発明における乳化重合方法およびその条件については特に制限はなく、従来公知の方法および条件下において実施することができる。例えば、単量体の添加方法については、一括添加方式、分割添加方式、連続添加方式、単量体をあらかじめ乳化して添加する方式、あるいはこれらの組み合わせのいずれでもよい。これらの方式のうち、凝固物の生成の減少、反応熱の除去などの点からは、分割添加方式、連続添加方式または乳化した単量体の連続添加方式が好ましい。得られる重合体エマルジョンは、粒子径約0.01~2 $\mu$ m、好ましくは0.05~0.5 $\mu$ mの粒子状重合体を含む。この重合体エマルジョンの固形分は、通常、10~65重量%、好ましくは20~50重量%であり、粘度は、好ましくは1~30,000cpsである。この固形分が10重量%よりも小さいと噴霧乾燥に支障をきたす場合があるので好ましくない。

【0012】本発明における金属は、例えば金属単体、金属酸化物、金属水酸化物などが挙げられ、金属成分としては、例えば銅、すず、亜鉛、ニッケル、鉄、アルミニウム、銀、金、白金、アンチモン、パラジウム、クロム、コバルト、タングステン、イットリウムなど、好ましくは亜鉛、ニッケル、鉄、アンチモンが挙げられる。これらは単独で用いることもできるし、複数について同時に用いても差しつかえない。また、合金の形で用いてもよい。金属は粉体であることが好ましく、形状は球形、線形、平板形などがある。

【0013】本発明における複合体粒子は、上記方法により得られた重合体エマルジョン(固形分)100重量部に対して、金属または金属化合物1~300重量部、好ましくは5~200重量部、さらに好ましくは10~100重量部混合して噴霧乾燥して得られるものである。金属または金属化合物の使用量が1重量部未満であると金属または金属化合物のもつ効果が得られないし、例えば帯電防止用途に用いた場合、その効果が十分に得られない。また300重量部を超えると金属または金属化合物が過剰であり、重合体エマルジョンとの混合が困難であり、金属と重合体の複合化も困難である。金属または金属化合物の平均粒径が50 $\mu$ mを超えるものは、噴霧乾燥の際に噴霧装置につまりが生じ、粉末化が困難である。また、金属または金属化合物の平均粒径は50 $\mu$ m以下、好ましくは10 $\mu$ m以下である。ここで、平均粒径とは、球形の場合はその直径を、線形または平板形のものはその最大の長さを示す。また、平均粒径とは電子顕微鏡で観察して得られた粒子500個の粒径の平均値である。

【0014】噴霧乾燥は、好ましくは50～180℃、より好ましくは100～140℃の温度下で、例えば回転円盤型アトマイザー、圧力ノズル型アトマイザー、二流体ノズル型アトマイザーなどの装置により行なわれる。噴霧乾燥する重合体エマルジョンは単独でもよいし、複数の重合体エマルジョンの混合物であってもよい。ただし、複数の重合体エマルジョンを混合した場合には、各重合体を重量平均したときのガラス転移温度が-40℃以上である必要がある。噴霧乾燥時のブロッキングを防止し、放置安定性などを一層向上させるために、公知の抗粘結剤である粘土、タルク、シリカ、珪藻土または炭酸カルシウムなどの無機質充填剤やポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなどを必要に応じて添加して噴霧乾燥することもできる。本発明の粉末粒子の平均粒径は、通常、5～100μmである。噴霧乾燥にあたっては、重合体エマルジョンの組成、粒子径、ガラス転移温度などの性質、水性分散体の混合の割合、全固形分、および添加した抗粘結剤の種類、割合、噴霧装置の種類、入口温度、出口温度、風量などの条件を適宜選択する。本発明で得られた粉末粒子は、例えば樹脂、ゴムなどの帯電防止剤に有用であり、トナー、塗料、フ

ローアポリッシュ、封止剤、電磁波シールド剤、磁気テープなどに応用できる。

#### 【0015】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これにより本発明が制限されるものではない。なお、以下の記載において「%」および「部」は、重量%および重量部を表わす。

#### (1) 重合体エマルジョンのa～cの製造

表1に示す単量体組成の重合体エマルジョンの製造方法は、次に示すとおりである。表1に示す単量体成分に加えて連鎖移動剤として、t-ドデシルメルカプタン0.3部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5部、重合開始剤として過硫酸カリウム0.5部および水150部を内容積100リットルのステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素ガス雰囲気下において重合温度50～80℃で攪拌しながら乳化重合し、重合体エマルジョンを製造した。重合転化率は99%であった。

#### 【0016】

【表1】

重合体エマルジョン	a	b	c
単量体組成			
ブタジエン	33	—	70
ブチルアクリレート	—	24	—
スチレン	31	10	20
メチルメタアクリレート	19	46	—
アクリロニトリル	13	10	10
アクリル酸	4	10	—
ガラス転移温度 (℃)	+10	+70	-60

#### 【0017】(2) 複合体粒子の製造

(1) で得られた重合体エマルジョンa～cを、表2で示す金属粉末と実施例1～3、比較例2～5の組み合わせにより噴霧乾燥した。比較例1は、金属粉を全く含まずに噴霧乾燥したものである。噴霧乾燥は、EYELA社製、SD-1卓上スプレードライの二流体ノズルを用い、入口温度80～120℃、排風温度45～80℃の条件で行なった。各例の複合化の評価を行ない、その結果を表2に示した。評価方法は、得られた粉末を反射型

分析電子顕微鏡で観察し、粉体粒子について金属の元素分析を行ない、粉体中に金属が含まれているか分析することにより行なった。

○印：金属粉が複合されている。

×印：金属粉が複合されていない。

さらに、金属が重合体に複合化したものについては、熱重量分析によって重合体/金属の重量比を求めた。

#### 【0018】

【表2】

	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
重合体エマルジョンの種類	a	b	a	a	b	c
	100	100	100	100	100	100
金属粉 亜鉛 ( $5\mu\text{m}$ )	40	—	20	—	—	50
ニッケル ( $3\mu\text{m}$ )	—	60	30	—	320	—
ニッケル ( $60\mu\text{m}$ )	—	—	—	50	—	—
複 合 化	○	○	○	×	×	—
平 均 粒 径 ( $\mu\text{m}$ )	62	58	70	65	55	—
重合体/金属比 (重量)	100/37	100/58	100/48	—	—	—

【0019】実施例1～3は、本発明の範囲内で得られた複合粉末であり、本発明の目的とする複合粒子が得られている。比較例1は、複合化に使用した金属粉が $60\mu\text{m}$ で本発明の範囲外であり、噴霧乾燥の際にスプレードライのノズルにつまりが生じ、粉末の生産が悪く、複合化が十分でなかった。比較例2は、複合化に使用した金属粉が320部で本発明の範囲外であり、噴霧乾燥の際に金属粉過剰であり、得られた粉体は複合化されず、金属粉と有機物質の混合物が得られた。比較例3は、重合体エマルジョンのガラス転移温度が $-60^{\circ}\text{C}$ で本発明の範囲外であり、噴霧乾燥の際にスプレードライの蒸発管に付着し、複合粒子を得ることができなかった。

【0020】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、乳化重合プロセス噴霧乾燥手段とを採用することにより、従来の複合粒子を製造する方法に比較し、著しく簡便な方法で複合粒子を製造することができる。そしてこの複合粒子は、複合する金属の量を自由に調節することができ、例えば樹脂、ゴムなどの帯電防止剤に有用であり、トナー、塗料、フローポリッシュ、封止剤、電磁波シールド剤、磁気テープなどに応用できる。また、複合化技術を利用し、香料、医薬、農薬、染料、洗剤、油脂、食品、酵素、液晶、防錆剤、触媒、難燃剤、老化防止剤などの有効成分を噴霧乾燥時に同時に噴霧することにより複合化でき、内部に含まれた有効成分に応じて医薬品、化粧品などの各種用途に利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 米川 芳明

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内